УДК 621.762

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ TiC-NiTi НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

П.В. Бурков

Томский политехнический университет
E-mail: burkovpv@mail.ru

Изложены результаты исследований структурных изменений исходных продуктов, полуфабрикатов и спеченных твердых сплавов TiC-NiTi на разных стадиях технологического процесса изготовления. Систематизированы данные по влиянию на структуру и свойства сплавов TiC-NiTi технологических факторов: структуры исходных компонентов, температур восстановления и карбидизации, продолжительности и способа размола.

Введение

В настоящее время можно считать установленным тот факт, что свойства спеченных твердых сплавов определяются не только их составом (соотношение и состав карбидной и связующей фаз, наличие избыточных фаз) и микроструктурой (размер зерна фазовых составляющих и стереологические характеристики), но и особенностями внутризеренной структуры компонентов твердых сплавов (субмикроструктура) [1]. При этом свойства спеченных сплавов в значительной степени определяются характеристиками исходного сырья и промежуточных продуктов твердосплавного производства, которые изменяются в зависимости от различных технологических параметров. Известно большое количество исследований, посвященных выяснению влияния характеристик исходных порошков и последующих технологических операций на дисперсность полуфабрикатов, а также структуру и свойства твердых сплавов [2].

Однако связь между свойствами сплавов и технологическими режимами их изготовления не всегда однозначна и часто имеет достаточно сложный характер, который не может быть объяснен только изменением зернистости и морфологии промежуточных продуктов. Вопросы наследственности внутризеренной структуры в компонентах твердых сплавов на разных стадиях технологического процесса изучены значительно меньше.

Совершенство кристаллической структуры порошков титана и карбида титана существенно зависит от технологических режимов их получения. Повышение температур восстановления и карбидизации способствует получению более крупноблочных порошков титана и карбида титана. При одной и той же температуре карбидизации наблюдается зависимость между величиной блоков карбида титана и исходного материала. В процессе размола более интенсивно дробятся блоки порошков, изготовленные при высокой температуре. Наблюдается зависимость между интенсивностью размола смесей и величиной блоков в спеченном сплаве. В результате воздействия различных факторов в процессе размола в компонентах твердых сплавов может происходить ряд механически стимулированных структурных изменений: деформация кристаллической структуры, приводящая к дроблению кристаллов, дислокационным сдвиговым деформациям с сохранением остаточных микроискажений; фазовые переходы; увеличение коли-

Таблица 1. Характеристики порошков карбида титана, полученных карботермическим методом и реакционным спеканием

Способ получения TiC	a, нм	$C_{общ}$	$C_{своб}$	O_S	N_S	$S_{уд}\cdot10^{3}$, м²/кг
		мас. %				
Карботермический	0,4319	18,36	0,87	0,06	–	0,12
	0,4320	18,5	0,2	–	–	0,195
	0,4317	15,6	0,08	–	–	0,492
	0,4321	18,9	0,46	0,5	0,3	1,08
Реакционноспеченный	0,4328	19,6	0,3	0,34	0,05	–
	0,4326	18,2	–	0,6	–	–
	0,4320	17,0	–	0,58	0,05	–
	0,4318	16,8	–	0,5	–	–

чества точечных дефектов, возникающих при движении дислокаций в процессе пластической деформации, приводящее к активированию диффузионных процессов и увеличению скорости твердофазных реакций; вследствие удаления при размоле с поверхности частиц адсорбированных веществ более активно протекают процессы окисления и взаимодействия с окружающей средой; при дроблении изоморфных компонентов возможно образование твердых растворов [2]. Два сплава с одинаковым размером зерна могут быть, в зависимости от предыстории их изготовления, совершенно различными по субмикроструктуре и отсюда, возможно, и по свойствам. Это означает, что даже в пределах одной партии можно получить порошки TiC одинаковые по зернистости, но разные по совершенству кристаллической структуры [1, 3, 4].

Материал и методика эксперимента

Влияние различных способов изготовления порошков карбида титана на их структуру и свойства изучали, получая карбид титана по двум методам: карботермический, реакционноспеченный.

Все структурные характеристики получены по известным методикам [5–8]. Содержание кислорода и азота определяли газохроматографическим методом [9].

Структурные характеристики: параметр кристаллической решетки (a), содержание связанного ($C_{связ}$) и свободного ($C_{своб}$) углерода, кислорода OS и азота NS, удельная поверхность карбидов $S_{уд}$ приведены в табл. 1. Параметр элементарной ячейки a для всех трех типов карбидов колеблется в пределах 0,4318...0,4328 нм. Определить влияние метода получения порошка на параметр a не удается, вероятно, из-за невозможности получения карбида строго стехиометрического состава.

Размол порошка TiC осуществляли в вибрационной шаровой мельнице объемом 0,14 л, время размола изменяли от 4 до 120 ч. Тонкую структуру исследовали с помощью метода гармонического анализа формы рентгеновских линий (ГАФРЛ) [8].

Для спекания использовали смеси, приготовленные в шаровой мельнице, с содержанием связующей фазы 20...30 мас. %. Жидкофазное спекание осуществляли в вакуумной печи с давлением 10^{-3} Па при 1400 °С. Полученные образцы подвергали рентгеноструктурным и металлографическим исследованиям. По металлографическим данным в соответствии с методикой, разработанной в [10], рассчитаны средние размеры карбидного зерна (d).

Результаты и обсуждение

Реакционноспеченные порошки карбида титана характеризуются более высокими интенсивностями и меньшими значениями ширины дифракционных пиков, что свидетельствует о высокой степени кристаллического совершенства этих порошков.

По общей концентрации кислорода и азота карботермические порошки характеризуются более высокими значениями. Наибольшей дефектностью структуры отличаются карботермические порошки. Это связано с тем, что карбидизация в отсутствие жидкофазного компонента ведет к возникновению различных несовершенств кристаллического строения, снятие которых не успевает закончиться в рамках проводимого режима получения карбида. Поэтому для получения этим методом карбида титана с более совершенной

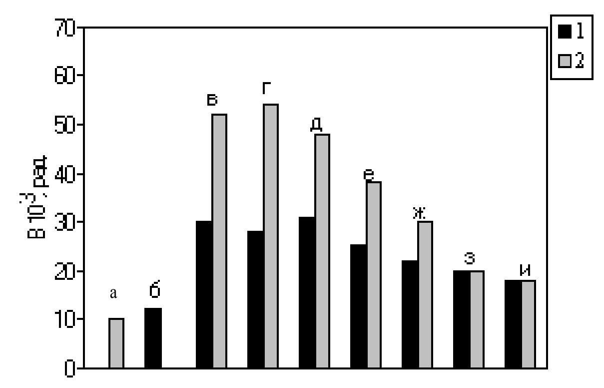


Рис. 1. Изменение ширины рентгеновских линий (420) порошков TiC на разных стадиях технологического процесса получения твердого сплава при: 1 – карботермическом методе; 2 – реакционноспеченном методе.
TiC: а) реакционноспеченный; б) карботермический; в) после размола с NiTi до просева; г) после размола с NiTi и просева; д) в спрессованных образцах; е) в образцах после предварительного спекания; ж) то же, после предварительного спекания (в графитовой пресс-форме); з) после окончательного спекания; и) то же (в керамической пресс-форме)

Таблица 2. Эффективные размеры ОКР в молотых реакционноспеченных порошках TiC

Время размола, ч	$\Delta(111)$, нм	$\Delta(100)$, нм	$\Delta(111)/\Delta(100)$
4	92	96	0,96
24	39	40	0,97
48	28	29	0,97

Таблица 3. Среднеквадратичные значения микродеформаций в молотых реакционноспеченных порошках TiC

Время размола, ч	$\langle\sqrt{\varepsilon^2_5}\rangle_{[illegible]}\cdot10^3$	$\langle\sqrt{\varepsilon^2_5}\rangle_{[illegible]}\cdot10^3$	$\langle\sqrt{\varepsilon^2_5}\rangle_{[illegible]} / \langle\sqrt{\varepsilon^2_5}\rangle_{[illegible]}$	$\langle\sqrt{\varepsilon^2_{30}}\rangle_{[illegible]}\cdot10^4$	$\langle\sqrt{\varepsilon^2_{30}}\rangle_{[illegible]}\cdot10^4$	$\langle\sqrt{\varepsilon^2_{30}}\rangle_{[illegible]} / \langle\sqrt{\varepsilon^2_{30}}\rangle_{[illegible]}$
4	1,1	1,6	1,45	3,0	3,6	1,2
24	1,5	2,1	1,4	4,4	5,6	1,27
48	2,2	2,8	1,27	5,4	7,2	1,33

кристаллической решеткой требуется более высокая температура и длительность процесса. Наличие жидкой фазы в реакционном пространстве обеспечивает диффузию компонентов при образовании TiC и приводит к получению более совершенных, с точки зрения кристаллического строения, порошков карбида титана.

Изменение ширины рентгеновских линий (420) порошков TiC в процессе размола и спекания подчиняется общим закономерностям и согласуется с результатами [1]. Размол порошка при изготовлении смесей приводит к уширению линий вследствие деформации частиц, последующее спекание прессовок снижает искажения решетки и приводит к нивелированию разницы в дефектности решетки карбидной фазы.

На рис. 1 представлены результаты изучения интегральной ширины рентгеновских линий для порошков, отобранных на всех промежуточных технологических стадиях изготовления твердого сплава. Первую серию порошков (карботермическую) готовили по обычным режимам, принятым в производстве. Вторая серия порошков (реакционноспеченная) при их изготовлении отличалась значительно более высокими температурами.

Из рис. 1 видно, что исходные порошки и промежуточные материалы, участвующие в производстве сплавов по двум технологиям, отличаются шириной рентгеновских линий. Порошки второй серии имеют значительно более узкие линии, чем соответствующие порошки первой серии. Применение высоких температур карбидизации способствует получению порошков с более совершенной кристаллической структурой. Карботермические порошки характеризуются большей степенью разориентации блоков мозаики.

При карбидизации порошков карбида титана первой серии размеры блоков мозаики сохраняются практически без изменения, и структура карбида титана характеризуется наличием значительных микроискажений. Во второй серии при карбидизации происходит интенсивный рост блоков, и микроискажения в кристаллической решетке TiC практически отсутствуют. Реакционноспеченные порошки более крупнозернистые.

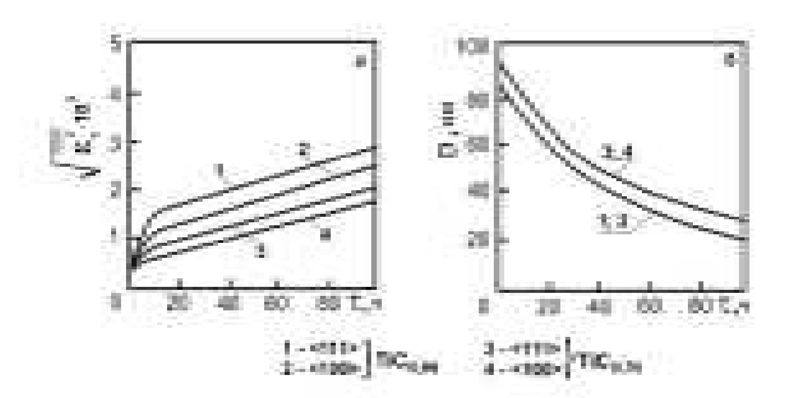
Размол существенно изменяет дисперсность и структурные характеристики порошков карбида титана. Ширина рентгеновских линий резко возрастает, особенно у порошков второй серии. При ГАФРЛ порошков TiC после размола установлено сильное измельчение блоков мозаики и возрастание микроискажений решетки.

Следует отметить, что измельчение блоков мозаики и деформация кристаллической решетки протекает более интенсивно во второй партии, в результате чего порошки TiC, полученные по второй технологии, после размола приобретают более дефектную структуру: при одинаковом размере блоков искажения в решетке больше, чем в первой партии.

При спекании сплавов ширина линии (420) TiC-фазы уменьшается, что свидетельствует о росте совершенства кристаллической структуры этой фазы при воздействии температуры, причем значительное сужение заметно уже при предварительном низкотемпературном спекании. Наиболее интенсивно

Таблица 4. Значения плотности дислокаций, рассчитанные из размера блоков, среднеквадратичных деформаций (ρ_D и ρ_s) и запасенной внутренней U и поверхностной энергии W

Время [illegible], ч	ρ_D, см$^{-2}$	ρ_s, см$^{-2}$	U, Дж[illegible]	W, Дж[illegible]
4	3,4·10[illegible]	6,5·10[illegible]	0,46	1,64
24	1,9·10[illegible]	1,1·10[illegible]	0,84	3,15
48	3,7·10[illegible]	2,1·10[illegible]	1,08	4,03



этот процесс протекает в высокотемпературных сплавах, в результате чего резкое различие в дефектности структуры порошков TiC, наблюдаемое после размола, значительно уменьшается. Однако, если на стадии предварительного спекания различие в структуре TiC-фазы в сплавах, изготовленных по разным вариантам, еще сохраняется, то в результате окончательного спекания оно практически нивелируется. По данным ГАФРЛ, размеры блоков и микродеформации решетки в первой партии порошков TiC и в TiC-фазе в сплаве, изготовленном по первой технологии, имеют близкие значения.

Установлено, что наблюдаемое в результате размола уширение линий порошков TiC обусловлено малыми размерами областей когерентного рассеяния и напряжениями в кристаллической решетке, которые изменялись в зависимости от длительности размола. В табл. 2 приведены эффективные размеры области когерентного рассеяния (ОКР) в молотых порошках TiC (реакционноспеченные).

Среднеквадратичные значения микродеформаций в молотых порошках TiC (реакционноспеченные) приведены в табл. 3.

Эти данные свидетельствуют о том, что ср квадратичные микродеформа в направлении $\langle 111 \rangle$ больше, чем в направлении $\langle 100 \rangle$, что согласуется со $\left(E_{\langle 100 \rangle} / E_{\langle 111 \rangle} = 1{,}10 \right)$ Юнга для разных направлений и с да имущественной системе скольжения в TiC $\{111\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

Исследования размеров кристаллов свидетельствуют об их изотропности в разных направлениях. Этот факт, а также отсутствие смещения линий (111) и (200) и их симметричный характер позволяют сделать заключение, что вероятность деформационных и двойных дефектов упаковки в порошках TiC очень низкая.

В табл. 4 приведены значения плотности дислокаций, рассчитанные из размера блоков и среднеквадратичных деформаций (ρ_D и ρ_s), а также запасенной внутренней U и поверхностной энергии W.

Значения плотности дислокаций близки к величинам, которые характерны для сильно деформированных металлов, а внутренняя энергия, обусловленная упругими искажениями решетки, может играть значительную роль в процессе спекания.

Особенность процесса виброизмельчения – усталостный режим разрушения обрабатываемого материала, который создается вследствие высокой частоты и относительно малого ударного импульса действия мелющих тел. В результате в измельчаемом материале постепенно накапливается упругая энергия, которая при достижении определенного предела приводит к разрушению частиц. Установлено, что с увеличением времени вибропомола размер блоков уменьшается одинаково для направлений <111> и <100> (рис. 2). Степень анизотропии микродеформаций оценивалась величиной отношения

$$\left\langle \sqrt{e_5^2} \right\rangle_{\langle 111 \rangle} \Big/ \left\langle \sqrt{e_5^2} \right\rangle_{\langle 100 \rangle},$$

которая составляла ~1,17 для порошков TiC, молотых в течение 100 ч. Близкие к единице соотношения микродеформаций и модулей Юнга для разных кристаллографических направлений согласуются с величиной фактора упругой анизотропии $2C_{44}(C_{11} - C_{12})$, которая для TiC составляет 0,88. На основании полученных данных можно сделать вывод, что карбид титана по отношению к характеру микропластической деформации можно рассматривать как упругоизотропный.

После жидкофазного спекания в вакуумной печи структура композиционного материала имеет равномерное распределение в матрице (рис. 3). Наблюдаются поры. Равномерность распределения карбидов при этом не нарушается. Получено распределение карбидных зерен по размерам.

При определении коэффициента усадки образцов $K_у$, спеченных при 1400 °С в течение 3,6 кс, обнаружено (рис. 4), что наибольший $K_у$ у образцов с 72 ч совместного размола смеси. У образцов с 96 ч размола и далее $K_у$ резко снижается.

Таким образом, особенности кристаллического строения промежуточных фаз, формирующихся на каждой стадии технологического процесса, оказывают влияние на поведение порошков на последующих стадиях. Различия в дефектности структуры порошков после размола обусловливают, по-видимому, разный характер процесса спекания и особенности формирования микроструктуры сплавов и, соответственно, различие в их свойствах. В частности, отмечено влияние предыстории изготовления спеченных сплавов TiC-NiTi на их микроструктуру (распределение зерен по размеру

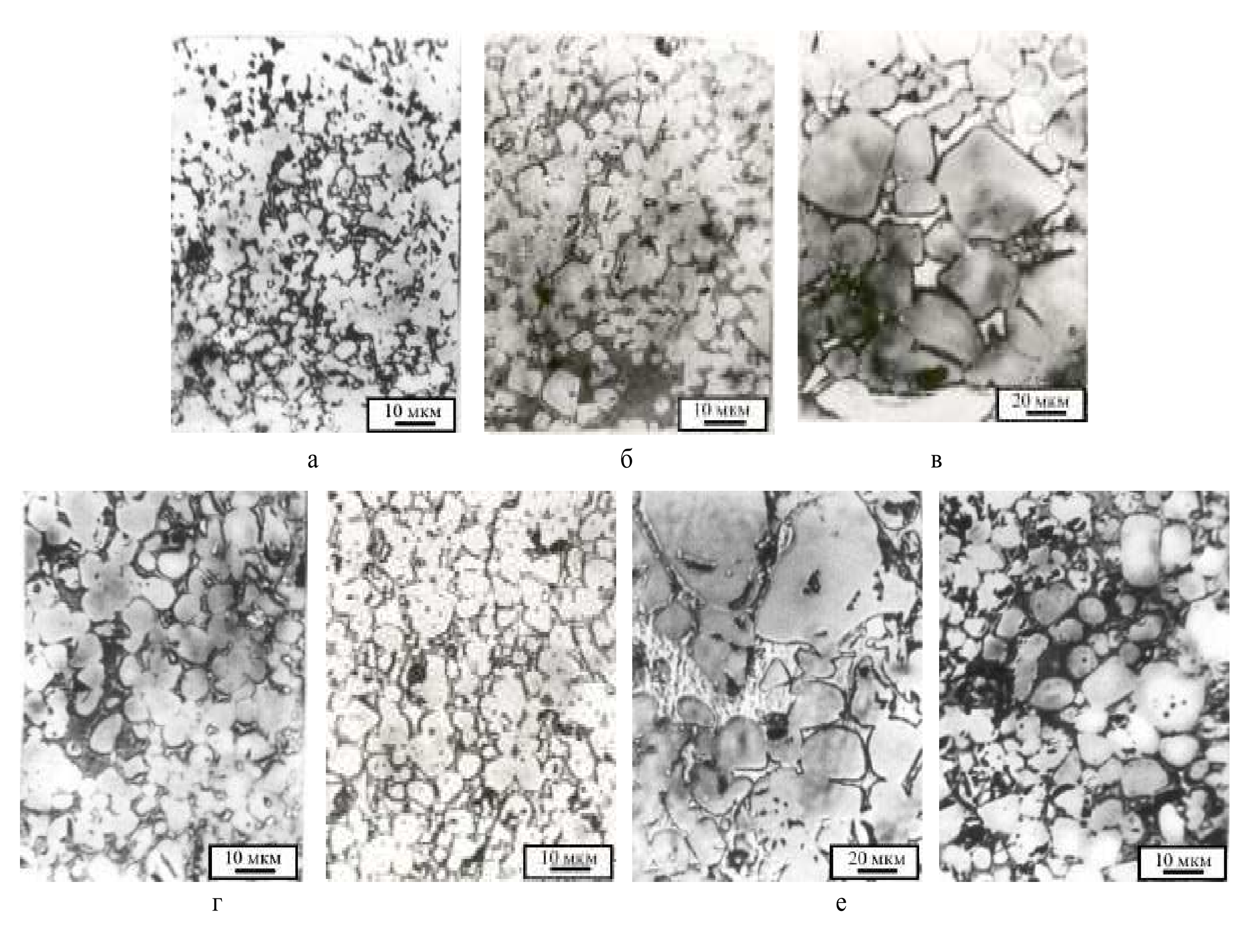


Рис. 3. Микроструктура сплавов при спекании TiC-NiTi: а) температура спекания 1300 °С, время размола 24 ч; б) температура спекания 1400 °С, время размола 24 ч; в) температура спекания 1350 °С, время размола 10 ч; г) температура спекания 1300 °С, время размола 72 ч; д), е) температура спекания 1350 °С, время размола 72 ч; ж) температура спекания 1400 °С, время размола 72 ч

и стереологические характеристики). Высокотемпературная карбидизация может также способствовать образованию сегрегаций примесей в приграничных зонах. Повышение температуры карбидизации титана способствует образованию сегрегации в приграничных прослойках.

Очевидно, термообработка (спекание) молотого в процессе изготовления смеси порошка карбида титана ни по длительности, ни по температурным условиям недостаточна для полного снятия искажений решетки и возврата ширины рентгеновских линий (420) порошка карбида титана в исходное состояние. Следовательно, обычным спеканием по режимам, принятым в производстве, нельзя получить сплавы с карбидной фазой совершенной структуры.

Получение мелкодисперсных порошков карбида титана реакционным спеканием позволяет значительно снизить температуру процесса спекания по сравнению с обычной технологией. Результаты рентгеноструктурного анализа позволили установить зависимость увеличения ширины рентгеновской линии (420) TiC от температуры.

Таким образом, применение рентгеноструктурного анализа к исследованию материалов твердосплавного производства на разных стадиях технологического процесса позволяет установить зависимость структуры порошков от различных стадий технологического процесса и выбрать оптимальные режимы их изготовления.

Особенности структуры TiC и NiTi, их склонность к образованию специальных дефектов и способность к пластической деформации – это те факторы, которые определяют поведение сплавов в процессе их изготовления и эксплуатации.

Выводы

1. Отработана методика рентгенографических исследований структурных изменений исходных порошков, полуфабрикатов и спеченных твердых сплавов TiC-NiTi на различных стадиях технологического процесса изготовления.

2. Показано, что изготовление карбида титана реакционным спеканием приводит к получению исходных порошков для изготовления твердых сплавов с меньшими дефектами кристаллической структуры.

3. Установлено влияние предыстории изготовления спеченных сплавов TiC-NiTi на их микроструктуру – распределение зерен по размеру и стереологические характеристики во взаимосвязи с субмикроструктурой как на стадии получения порошков, так и при всех последующих стадиях технологического процесса. Проведены исследования структуры и свойств сплава

TiC-NiTi.

4. Установлено, что особенности кристаллического строения промежуточных фаз, формирующихся на каждой стадии технологического процесса, оказывают влияние на поведение порошков на последующих стадиях технологического процесса изготовления твердого сплава TiC-NiTi.



Рис. 4. Зависимость объемного коэффициента усадки от времени размола

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачева Т.Б. Рентгенография твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 205 с.
2. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
3. Fryt E.M. Defect mobility in TiC_{1-x}, at high temperatures // Solid State Ionics. – 1997. – V. 101. – № 11. – P. 437–443.
4. Graeve O.A., Munir Z.A. The effect of an electric field on the microstructural development during combustion synthesis of TiNi-TiC composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 340. – № 1–2. – P. 79–87.
5. Вишняков Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. – М.: Металлургия, 1975. – 327 с.
6. Васильев Д.М., Трофимов В.В. Современное состояние рентгеновского способа определения макроизображений // Заводская лаборатория, 1984. – № 7. – С. 20–29.
7. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 389 с.
8. Свердлова Б.М., Фукс М.Я. Особенности остаточных напряжений в поверхностном слое шлифованных изделий из гетерогенных материалов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1984. – № 8. – С. 130–135.
9. Гусев А.Н., Корнилов В.С. Газохроматографическое определение азота и кислорода в тугоплавких материалах // Заводская лаборатория. – 1975. – № 8. – С. 9–22.
10. Lee H.C., Gurland I. Hardness and deformation of cemented carbides // Mat. Sci. Engineering. – 1978. – V. 33. – № 2. – P. 125–133.